

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-203039

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 4 1 N 1/14

B 4 1 N 1/14

B 4 1 C 1/10

B 4 1 C 1/10

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

A

E

// D 2 1 H 19/20

D 2 1 H 1/34

D

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平9-21013

(22) 出願日

平成9年(1997) 1月20日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 石井 一夫

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 大澤 定男

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 加藤 栄一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット式製版印刷版の作成方法

(57) 【要約】

【課題】 鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする  
インクジェット式製版印刷版の作成方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、耐水性支持体上に、画像受理層を有する平版印刷用原版の、画像受理層上に、油性インクを静電界を利用して吐出させてインクジェット方式で画像を形成するインクジェット式製版印刷版の作成方法において、前記耐水性支持体として樹脂で両面を被覆した紙支持体を用いる事を特徴とする

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐水性支持体上に、画像受理層を有する平版印刷用原版の、画像受理層上に、油性インクを静電界を利用して吐出させてインクジェット方式で画像を形成するインクジェット式製版印刷版の作成方法において、前記耐水性支持体として樹脂で両面を被覆した紙支持体を用いる事を特徴とするインクジェット式製版印刷版の作成方法。

【請求項2】 前記耐水性支持体の両面被覆樹脂がポリエチレンで、かつ密度が0.915～0.930g/cc、及びメルトインデックスが1.0～30.0g/10分の低密度ポリエチレンを10～90重量%、並びに密度が0.940～0.970g/cc、及びメルトインデックスが1.0～30.0g/10分の高密度ポリエチレンを10～90重量%含む混合物よりなる請求項1のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

【請求項3】 前記油性インクが、電気抵抗 $10^9 \Omega \text{cm}$ 以上かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体かつ疎水性の樹脂粒子を分散したものである請求項1または2のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録方式を用いた平版印刷版の作成方法に関し、さらに詳細には、油性インクを使用した製版画質および印刷画質が良好で、かつ耐刷性に優れるインクジェット式製版印刷版の作成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近の事務機器の発達とOA化の進展に伴い、軽印刷分野において、耐水性支持体上に画像受理層を有する直描型平版印刷用原版に種々の方法で製版、即ち画像形成を行い印刷版を作成するオフセット平版印刷方式が普及している。

【0003】従来の直描型平版印刷用版材は、耐水性層を塗布した紙支持体上に画像受理層を設けたものであり、このような直描型平版印刷用原版上に油性インクを用いて、タイプライターまたは手書きによって親油性画像を形成するか、あるいは熱転写プリンターでインクリボンから画像を熱溶融転写することで親油性画像を形成し、必要に応じて非画像部の親水化処理等を行い印刷版とする方法が知られている。

【0004】しかしこのような方法で作成された印刷版は、画像部の機械的強度が不十分であるため、あるいは紙支持体の耐水性が不十分で印刷中に版が膨潤あるいは伸びたりして、画像部の欠落を生じてしまう。

【0005】また、上記の直描型平版印刷用原版を、インクジェットプリンターにより製版する事も行われており、このとき分散媒を水とした水性インクも用いられているが、水性インクでは版材上の画像に滲みが生じたり

乾燥が遅い為に描画速度が低下するという問題があった。このような問題を軽減するために、分散媒を非水溶媒とした油性インクを用いる方法が特開昭54-117203号に開示されている。しかし、この方法はインクを細いノズルから吐出しているために、吐出部で目詰まりを起こしやすい。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点に着目してなされたものであり、その目的は、鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とするインクジェット式製版印刷版の作成方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)～(3)の本発明により達成される。

(1) 耐水性支持体上に、画像受理層を有する平版印刷用原版の、画像受理層上に、油性インクを静電界を利用して吐出させてインクジェット方式で画像を形成するインクジェット式製版印刷版の作成方法において、前記耐水性支持体として樹脂で両面を被覆した紙支持体を用いる事を特徴とするインクジェット式製版印刷版の作成方法。

(2) 前記耐水性支持体の両面被覆樹脂がポリエチレンで、かつ密度が0.915～0.930g/cc、及びメルトインデックスが1.0～30.0g/10分の低密度ポリエチレンを10～90重量%、並びに密度が0.940～0.970g/cc、及びメルトインデックスが1.0～30.0g/10分の高密度ポリエチレンを10～90重量%含む混合物よりなる上記(1)のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

(3) 前記油性インクが、電気抵抗 $10^9 \Omega \text{cm}$ 以上かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体かつ疎水性の樹脂粒子を分散したものである上記(1)または(2)のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明は、耐水性支持体上に設けられた画像受理層に、油性インクを静電界によって吐出するインク・ジェット法で画像を形成する事を特徴とし、鮮明な画像を多数枚印刷可能な平版印刷版を得る。

【0009】該耐水性支持体は、50～200 $\mu\text{m}$ の厚みを有する原紙を用いる事が好ましい。50 $\mu\text{m}$ 未満では強度が不足し、200 $\mu\text{m}$ を超えるとハンドリング性が低下する。被覆されるポリエチレン樹脂の厚みは5～50 $\mu\text{m}$ が適当である。5 $\mu\text{m}$ 未満では原紙に対する防水性が不足し、一方50 $\mu\text{m}$ より厚くしても、耐水性の更なる向上は認められず、コストアップとなるだけである。より好ましくは10～30 $\mu\text{m}$ である。

【0010】これに対して特開昭54-117203号に開示のものは、本発明と同様に油性インクを用いたイ

ンク・ジェット方式を用いているが、本発明と異なり圧力によってインクを吐出するものであり、精細な画像が得られない。又画像受理体としてPS版用のアルミ版を用いているが、アルミ版は高価であり又ハンドリングにも大がかりな装置を必要とする。

【0011】本発明において、耐水性支持体の吸水性は、コップ吸水度試験法において $0.1\text{ g/m}^2$ （45分値）以下である事が好ましく、より好ましくは、 $0.05\text{ g/m}^2$ （45分値）以下である。吸水性は0であればよいが、通常その下限は $0.001\text{ g/m}^2$ 程度である。

【0012】耐水性支持体の吸水度を上記範囲内としたとき、印刷時における湿し水等の支持体への浸透が抑えられ、版伸び版切れを生ずる事なく10,000枚以上の耐刷性が得られる。ここでコップ吸水度とは、JIS P8140に記載されている。底面が極めて平滑な金属環（内径112.8mm；面積が $100\text{ cm}^2$ 、高さ25mm、厚さ6mm）と台板との間に試験片を挟み込み十分に締め付けた後、50mlの蒸留水を環内に満たし、一定時間内の試験片への吸水重量を測定し $\text{g/m}^2$ で表したものである。

【0013】さらに、本発明では、支持体の画像受理層に隣接する側の表面の平滑性をベック平滑度で300（秒/10cc）以上に規制することによって、画像再現性および耐刷性をさらに向上させることができる。このような向上効果は、画像受理層表面の平滑性が同じであつても得られるものであり、支持体表面の平滑性が増すことで画像部と画像受理層との密着性が向上したためと考えられる。

【0014】ここで、ベック平滑度とは、ベック平滑度試験機により測定することができる。ベック平滑度試験機とは、高度に平滑に仕上げられた中央に穴のある円形のガラス板上に、試験片を一定圧力（ $1\text{ kg/cm}^2$ ）で押しつけ、減圧下で一定量（10cc）の空気が、ガラス面と試験片との間を通過するのに要する時間を測定するものである。

【0015】また、本発明に用いられる油性インクは、好ましくは電気抵抗 $10^9\ \Omega\text{ cm}$ 以上かつ誘電率3.5以下の非水溶媒を分散媒とし、少なくとも常温（ $15^\circ\text{C}$ ～ $35^\circ\text{C}$ ）で固体かつ疎水性の樹脂粒子が分散されたものである。このような分散媒を用いることによって、油性インクの電気抵抗が適正に制御されて電界によるインクの吐出が適正となり画質が向上する。また、上記のような原紙の両面にポリエチレン樹脂をラミネートした支持体は耐水性に優れるので耐刷性が向上する。

【0016】さらに、本発明のインクジェット式製版印刷版の作成方法について説明する。まず、本発明に共される耐水性支持体である両面をポリエチレン樹脂で被覆した紙支持体について説明する。

【0017】上述のようなポリエチレンは原紙の両面に

押出ラミネート法によって被覆され、この点が本発明の1つの特徴である。この押出ラミネート法によって被覆することにより、画質および耐刷性に優れた平版印刷版を作ることができる製版材料を初めて得ることが可能となる。押出ラミネート法とはポリオレフィンを熔融し、これをフィルムにしてから直ちに原紙に圧着後、冷却してラミネートする方法であり、種々の装置が知られている。

【0018】本発明において、当該ポリエチレンとして低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンの混合物を使用することにより、押出ラミネート時の被覆膜均一性があり、しかも耐熱性に優れたポリエチレン層が得られることを見出した。

【0019】低密度ポリエチレン単独の場合、押出ラミネート時の被覆膜均一性はあるが、融点が低いため耐熱性が不足しており、次の故障を発生させる。即ち1つは画像受理層を塗布する際、 $100^\circ\text{C}$ 以上の乾燥温度が必要となりその際ポリエチレン層が軟化してパスロールに付着することであり、もう1つは刷版を作成する際、インク画像を加熱定着させるプロセスにおいて、同様にポリエチレン層が軟化して、原紙中の揮発分（水分）によって生じるポリエチレン層・原紙間のふくらみ（ブリスト）の発生を促進することである。一方高密度ポリエチレン単独の場合、上記の故障は解消できるものの、押出ラミネート時の被覆膜が不均一となり、原紙との接着性のバラツキが大きくなるため製品として使用に堪えなくなる。そこで両者を適当にブレンドすることにより、上記の問題点が一挙に解決できることを見出した訳である。

【0020】上記の低密度ポリエチレンとしては、密度 $0.915\sim 0.930\text{ g/cc}$ 、メルトインデックス； $1.0\sim 30\text{ g/10分}$ のものが望ましく、高密度ポリエチレンとしては密度； $0.940\sim 0.970\text{ g/cc}$ 、メルトインデックス； $1.0\sim 30\text{ g/10分}$ のものが望ましい。ブレンド比率としては、低密度ポリエチレンが10重量%未満では押出し被覆膜が不均一で正常なラミネートが不可能であり、また高密度ポリエチレンが10重量%未満では十分な耐熱性が得られないことから、密度ポリエチレン10～90重量%、高密度ポリエチレン90～10重量%が望ましい。

【0021】このようにしてラミネートされるポリエチレン層の厚さは $5\sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲が適当である。 $5\ \mu\text{m}$ より薄くなると、原紙に対する防水性が不十分となり、一方、 $50\ \mu\text{m}$ より厚くした場合にはそれ以上の性能上の向上は最早望めず、コストアップとなるだけである。従って、好ましい厚さは $10\sim 30\ \mu\text{m}$ である。

【0022】原紙と上記ポリエチレン層との接着力を向上させる為、予め原紙上にエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル

5

酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体などのポリエチレン誘導体を塗布したり、原紙の表面をコロナ放電処理しておくことが好ましい。別法として、特開昭49-24126号、同52-36176号、同52-121683号、同53-2612号、同54-111331号及び特公昭51-25337号の各公報に記載されている表面処理を原紙に施すこともできる。

【0023】本発明の原紙に供される原紙としては例えば木材パルプ紙、合成パルプ紙、木材パルプ紙と合成パルプ紙の混抄紙をそのまま用いることができる。

【0024】この耐水性支持体のポリエチレンラミネート層上に画像受理層を設けるわけであるが、ポリエチレンラミネート層の表面を予め、たとえば米国特許第3,411,908号に記載されているように、コロナ放電処理、グロー放電処理、火焰処理、紫外線処理、オゾン処理、プラズマ処理などの表面処理を行っておくと画像受理層との接着力が向上するので好ましい。このようにして設けられる画像受理層の厚さは5~30 $\mu\text{m}$ の範囲が適当である。

【0025】画像受理層としては、無機顔料と結着剤からなる親水性層、あるいは不感脂化処理によって親水化が可能になる層を用いることができる。

【0026】親水性の画像受理層に用いられる無機顔料は、クレイ、シリカ、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、硫酸バリウムなどを用いる事ができる。また結着剤としてはポリビニルアルコール、澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、ポリメチルエーテル-無水マレイン酸共重合体などの親水性結着剤が使用できる。また必要に応じて耐水性を付与するためメラミンホルマリン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、その他架橋剤を添加してもよい。

【0027】一方不感脂化処理をして用いる画像受理層としては、たとえば酸化亜鉛と疎水性結着剤を用いる層があげられる。

【0028】本発明に供される酸化亜鉛は、例えば日本顔料技術協会編「新版顔料便覧」319頁、(株)誠文堂、(1968年刊)に記載のように、酸化亜鉛、亜鉛華、湿式亜鉛華あるいは活性亜鉛華として市販されているもののいずれでもよい。

【0029】即ち、酸化亜鉛は、出発原料および製造方法により、乾式法としてフランス法(間接法)、アメリカ法(直接法)および湿式法と呼ばれるものがあり、例えば、正同化学(株)、堺化学(株)、白水化学

(株)、本荘ケミカル(株)、東邦亜鉛(株)、三井金属工業(株)等の各社から市販されているものが挙げられる。

6

的には、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-メタクリレート共重合体、メタクリレート共重合体、アクリレート共重合体、酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、エポキシエステル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

【0031】画像受理層における樹脂の含有量は、樹脂/酸化亜鉛の重量比で示して9/91~20/80とすることが好ましい。

【0032】酸化亜鉛の不感脂化は、従来よりこの種の不感脂化処理液として、フェロシアン塩、フェリシアン塩を主成分とするシアン化合物含有処理液、アンミンコバルト錯体、フィチン酸およびその誘導体、グアニジン誘導体を主成分としたシアンフリー処理液、亜鉛イオンとキレートを形成する無機酸あるいは有機酸を主成分とした処理液、あるいは水溶性ポリマーを含有した処理液等が知られている。

【0033】例えば、シアン化合物含有処理液として、特公平44-9045号、同46-39403号、特開昭52-76101号、同57-107889号、同54-117201号等に記載のものが挙げられる。

【0034】以下に本発明に用いられる油性インクについて説明する。本発明に供される油性インクは、電気抵抗 $10^9 \Omega \text{cm}$ 以上かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体かつ疎水性の樹脂粒子を分散してなるものである。

【0035】本発明に用いる電気抵抗 $10^9 \Omega \text{cm}$ 以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒として好ましくは直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、または芳香族炭化水素、およびこれらの炭化水素のハロゲン置換体がある。例えばオクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、アイソパー-E、アイソパー-G、アイソパー-H、アイソパー-L(アイソパー:エクソン社の商品名)、シェルゾール70、シェルゾール71(シェルゾール:シェルオイル社の商品名)、アムスコOMS、アムスコ460溶剤(アムスコ:スピリッツ社の商品名)等を単独あるいは混合して用いる。なお、このような非水溶媒の電気抵抗の上限値は $10^{16} \Omega \text{cm}$ 程度であり、誘電率の下限値は1.9程度である。

【0036】用いる非水溶媒の電気抵抗を上記範囲とするのは、電気抵抗が低くなると、インクの電気抵抗が適正にならず、電界によるインクの吐出が悪くなるからであり、誘電率を上記範囲とするのは、誘電率が高くなるとインク中で電界が緩和されやすくなり、これによりインクの吐出が悪くなるからである。

【0037】上記の非水溶媒中に、分散される樹脂粒子としては、35℃以下の温度で固体で非水溶媒との親和性のよい疎水性の樹脂の粒子であればよいが、更にそのガラス転移点が-5℃~110℃もしくは軟化点33℃~140℃の樹脂(P)が好ましく、より好ましくはガラス転移点10℃~100℃もしくは38℃~120℃であり、さらに好ましくはガラス転移点15℃~80℃、もしくは軟化点38℃~100℃である。

【0038】このようなガラス転移点もしくは軟化点の樹脂を用いることによって、印刷原版の画像受理層表面と樹脂粒子との親和性が増し、また印刷原版上での樹脂粒子同士の結合が強くなるので、画像部と画像受理層との密着性が向上し、耐刷性が向上する。これに対し、ガラス転移点もしくは軟化点が低くなって高くなくても画像受理層表面と樹脂粒子の親和性が低下したり、樹脂粒子同士の結合が弱くなってしまふ。

【0039】樹脂(P)の重量平均分子量Mwは、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 8 \times 10^5$ 、より好ましくは $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ である。

【0040】このような樹脂(P)として具体的には、オレフィン重合体および共重合体(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレート共重合体、エチレン-メタクリレート共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体等)、塩化ビニル共重合体(例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等)、塩化ビニリデン共重合体、アルカン酸ビニル重合体および共重合体、スチレンおよびその誘導体の重合体ならびに共重合体(例えばブタジエン-スチレン共重合体、イソブレン-スチレン共重合体、スチレン-メタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等)、アクリロニトリル共重合体、メタクリロニトリル共重合体、アルキルビニルエーテル共重合体、アクリル酸エステル重合体および共重合体、メタクリル酸エステル重合体および共重合体、イタコン酸ジエステル重合体および共重合体、無水マレイン酸共重合体、アクリルアミド共重合体、メタクリルアミド共重合体、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ケトン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、アミド樹脂、水酸基およびカルボキシル基変性ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂、ロジン系樹脂、水素添加ロジン樹脂、石油樹脂、水素添加石油樹脂、マレイン酸樹脂、テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂、クロマン-インデン樹脂、環化ゴム-メタクリル酸エステル共重合体、環化ゴム-アクリル酸エステル共重合体、窒素原子を含有しない複素環を含有する共重合体(複素環として例えば、フラン環、テトラフドロフラン環、チオフェン環、ジオキサソラン環、ジオキソフラン環、ラクトン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、1,3-ジオキセタン環等)、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0041】本発明の油性インクにおける分散された樹脂粒子の含有量は、インク全体の0.5~20wt%とすることが好ましい。含有量が少なくなるとインクと印刷原版の画像受理層との親和性が得られにくくなって良好な画像が得られなくなったり、耐刷性が低下したりするなどの問題が生じやすくなり、一方、含有量が多くなると均一な分散液が得られにくくなったり、吐出ヘッドでのインクの目詰まりが生じやすく、安定なインク吐出が得られにくいなどの問題がある。

【0042】本発明に供される油性インク中には、前記の分散樹脂粒子とともに、製版後の版を校版する等のために着色成分として色材を含有させることが好ましい。

【0043】色材としては、従来から油性インク組成物あるいは静電写真用液体現像剤に用いられている顔料および染料であればどれでも使用可能である。

【0044】顔料としては、無機顔料、有機顔料を問わず、印刷の技術分野で一般に用いられているものを使用することができる。具体的には、例えば、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムイエロー、カドミウムイエロー、チタンイエロー、酸化クロム、ビリジアン、チタンコバルトグリーン、ウルトラマリンブルー、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体顔料、等の従来公知の顔料を特に限定することなく用いることができる。

【0045】染料としては、アゾ染料、金属錯塩染料、ナフトール染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、カーボニウム染料、キノンイミン染料、キサンテン染料、シアニン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、フタロシアニン染料、金属フタロシアニン染料、等の油溶性染料が好ましい。

【0046】これらの顔料および染料は、単独で用いてもよいし、適宜組み合わせ使用することも可能であるが、インク全体に対して0.01~5重量%の範囲で含有されることが望ましい。

【0047】これらの色材は、分散樹脂粒子とは別に色材自身を分散粒子として非水溶媒中に分散させてもよいし、分散樹脂粒子中に含有させてもよい。含有させる場合、顔料などは分散樹脂粒子の樹脂材料で被覆して樹脂被覆粒子とする方法などが一般的であり、染料などは分散樹脂粒子の表面部を着色して着色粒子とする方法などが一般的である。

【0048】本発明の非水溶媒中に、分散された樹脂粒

子、更には着色粒子等を含めて、これらの粒子の平均粒径は $0.05\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ が好ましい。より好ましくは $0.1\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.1\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲である。この粒径はCAPA-500(堀場製作所(株)製商品名)により求めたものである。

【0049】本発明に用いられる非水系分散樹脂粒子は、従来公知の機械的粉碎方法または重合造粒方法によって製造することができる。機械的粉碎方法としては、必要に応じて、樹脂粒子とする材料を混合し、溶解、混練を経て従来公知の粉碎機で直接粉碎して、微粒子とし、分散ポリマーを併用して、更に湿式分散機(例えばボールミル・ペイントシェーカー、ケデイミル、アイノミル等)で分散する方法、樹脂粒子成分となる材料と、分散補助ポリマー(または被覆ポリマー)を予め混練して混練物とした後粉碎し、次に分散ポリマーを共存させて分散する方法等が挙げられる。具体的には、塗料または静電写真用液体現像剤の製造方法を利用することができ、これらについては、例えば、植木憲二監訳「塗料の流動と顔料分散」共立出版(1971年)、「ソロモン、塗料の科学」Paint and Surface Coating Theory and Practice、原崎勇次「コーティング工学」朝倉書店(1971年)、原崎勇次「コーティングの基礎科学」書店(1977年)等の成書に記載されている。

【0050】また、重合造粒法としては、従来公知の非水系分散重合方法が挙げられ、具体的には、室井宗一監修「超微粒子ポリマーの最新技術」第2章、CMC出版(1991年)、中村孝一編「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化」第3章、(日本科学情報(株)1985年刊)、K.E.J.Barrett「Dispersion on Polymerization in Organic Media」John Wiley(1975年)等の成書に記載されている。

【0051】通常、分散粒子を非水溶媒中で分散安定化するために、分散ポリマーを併用する。分散ポリマーは非水溶媒に可溶性の繰り返し単位を主成分として含有し、かつ平均分子量が、重量平均分子量 $M_w$ で $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ が好ましく、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ の範囲である。

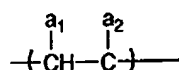
【0052】本発明に供される分散ポリマーの好ましい可溶性の繰り返し単位として、下記一般式(I)で示される重合成分が挙げられる。

一般式(I)

【0053】

【化1】

一般式(II)



【0054】一般式(I)において、 $X_1$ は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ または $-\text{O}-$ を表す。

【0055】Rは、炭素数10~32のアルキル基またはアルケニル基を表し、好ましくは炭素数10~22のアルキル基またはアルケニル基を表し、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、無置換のものが好ましいが、置換基を有していてもよい。

【0056】具体的には、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレル基等が挙げられる。

【0057】 $a_1$ および $a_2$ は、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子等)、シアノ基、炭素数1~3のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、 $-\text{COO}-Z^1$ または $-\text{CH}_2\text{COO}-Z^1$ ( $Z^1$ は、水素原子または置換されていてもよい炭素数22以下の炭化水素基(例えば、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、脂環式基、アリール基等)を表す)を表す。

【0058】 $Z^1$ は、具体的には、水素原子のほか、炭化水素基を表し、好ましい炭化水素基としては、炭素数1~22の置換されてもよいアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、2-クロロエチル基、2-ブromoエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-メトキシエチル基、3-ブromoプロピル基等)、炭素数4~18の置換されてもよいアルケニル基(例えば、2-メチル-1-プロペニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、4-メチル-2-ヘキセニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレル基等)、炭素数7~12の置換されてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、プロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等)、炭素数5~8の置換されてもよい脂環式基(例えば、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基等)、および炭素数6~12の置換されてもよい芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチ

キシフェニル基、デシロキシフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、ブロモフェニル基、シアノフェニル基、アセチルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、ブトキシカルボニルフェニル基、アセトアミドフェニル基、プロピオアミドフェニル基、ドデシロイルアミドフェニル基等)が挙げられる。

【0059】分散ポリマーにおいて一般式(I)で示される繰り返し単位とともに、他の繰り返し単位を共重成分として含有してもよい。他の共重成分としては、

一般式(I)の繰り返し単位に相当する単量体と共重可能な単量体よりなるものであればいずれの化合物でもよい。

【0060】分散ポリマーにおける一般式(I)で示される重合体成分の存在割合は、好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは60重量%以上である。

【0061】これらの分散ポリマーの具体例としては、実施例で使用されている分散安定用樹脂(Q-1)等が挙げられ、また市販品(ソルブレン1205:旭化成(株)製)を用いることもできる。

【0062】分散ポリマーは、前記の樹脂(P)粒子を乳化物(ラテックス)等として製造するときには重合に際し予め添加しておくことが好ましい。

【0063】分散ポリマーを用いるときの添加量はインク全体に対し0.05~4wt%程度とする。

【0064】本発明の油性インク中の分散樹脂粒子および着色粒子(あるいは色材粒子)は、好ましくは正荷電または負荷電の検電性粒子である。

【0065】これら粒子に検電性を付与するには、湿式静電写真用現像剤の技術を適宜利用することで達成可能である。具体的には、前記の「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化」139~148頁、電子写真学会編「電子写真技術の基礎と応用」497~505頁(コロナ社、1988年刊)、原崎勇次「電子写真」16(No.2)、44頁(1977年)等に記載の検電材料および他の添加剤を用いることで行なわれる。

【0066】具体的には、例えば、英国特許第893429号、同第934038号、米国特許第1122397号、同第3900412号、同第4606989号、特開昭60-179751号、同60-185963号、特開平2-13965号等に記載されている。

【0067】上述のような荷電調節剤は、担液体である分散媒1000重量部に対して0.001~1.0重量部が好ましい。更に所望により各種添加剤を加えてもよく、それら添加物の総量は、油性インクの電気抵抗によってその上限が規制される。即ち、分散粒子を除去した状態のインクの電気抵抗が $10^9 \Omega \text{cm}$ より低くなる

ある。

【0068】次に、前記した平版印刷原版(以下「マスター」とも称する)上に画像を形成する方法を説明する。このような方法を実施する装置系としては例えば図1に示すものがある。

【0069】図1に示す装置系は油性インクを使用するインクジェット記録装置1を有するものである。

【0070】図1のように、まず、マスター2に形成すべき画像(図形や文章)のパターン情報を、コンピュータ3のような情報供給源から、バス4のような伝達手段を通し、油性インクを使用するインクジェット記録装置1に供給する。記録装置1のインクジェット記録用ヘッド10は、その内部に油性インクを貯え、記録装置1内にマスター2が通過すると、前記情報に従い、インクの微少な液滴をマスター2に吹き付ける。これにより、マスター2に前記パターンでインクが付着する。

【0071】こうしてマスター2に画像を形成し終え、製版マスター(製版印刷原版)を得る。

【0072】図1の装置系におけるようなインクジェット記録装置の構成例を図2および図3に示す。図2および図3では図1と共通する部材は共通の符号を用いて示している。

【0073】図2はこのようなインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図であり、図3はヘッドの部分断面図である。

【0074】インクジェット記録装置に備えられているヘッド10は、図2、図3に示されるように、上部ユニット101と下部ユニット102とで挟まれたスリットを有し、その先端は吐出スリット10aとなっており、スリット内には吐出電極10bが配置され、スリット内には油性インク11が満たされた状態になっている。

【0075】ヘッド10では、画像のパターン情報のデジタル信号に従って、吐出電極10bに電圧が印加される。図2に示されるように、吐出電極10bに対向する形で対向電極10cが設置されており、対向電極10c上にはマスター2が設けられている。電圧の印加により、吐出電極10bと、対向電極10cとの間には回路が形成され、ヘッド10の吐出スリット10aから油性インク11が吐出され対向電極10cに設けられたマスター2上に画像が形成される。

【0076】吐出電極10bの幅は、高画質の画像形成、例えば印字を行うためにその先端はできるだけ狭いことが好ましい。

【0077】例えば油性インクを図3のヘッド10に満たし、先端が $20 \mu\text{m}$ 幅の吐出電極10bを用い、吐出電極10bと対向電極10cの間隔を1.5mmとして、この電極間に3KVの電圧を0.1ミリ秒印加することで $40 \mu\text{m}$ のドットの印字をマスター2上に形成することができる。



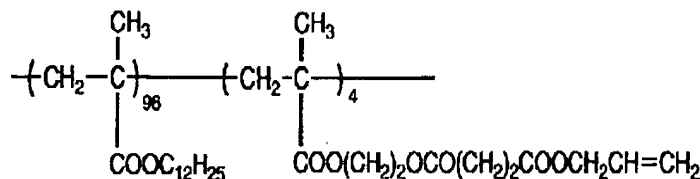
【実施例】以下に実施例を示して、本発明を詳細に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。まず、インク用樹脂粒子(PL)の製造例について示す。

#### 製造例1

##### 樹脂粒子(PL-1)の製造

下記構造の分散安定用樹脂(Q-1)10g、酢酸ビニル100gおよびアイソパーH384gの混合溶液を窒素気流下撹拌しながら温度70℃に加温した。重合開始剤として2,2'-アゾビス(イソバレロニトリル)

(略称A. I. V. N.) 0.8gを加え、3時間反応\*  
分散安定用樹脂(Q-1)



Mw 5X10<sup>4</sup>

(数値は重量比)

【0080】上記白色分散物の一部を、遠心分離機(回転数1×10<sup>4</sup> r. p. m. 回転時間60分)にかけて、沈降した樹脂粒子分を、捕集・乾燥した。樹脂粒子分の重量平均分子量(Mw:ポリスチレン換算GPC値)は2×10<sup>5</sup>、ガラス転移点(Tg)は38℃であった。

#### 【0081】実施例1

坪量100g/m<sup>2</sup>の上質紙に塩化カルシウムの5%水溶液を20g/m<sup>2</sup>塗布したのち、乾燥して導電性原紙を得た。この両面にエチレン-アクリル酸メチル-アクリル酸共重合体(モル比65:30:5)の水性ラテックスを乾燥被覆量が0.2g/m<sup>2</sup>となる様に塗布・乾燥したのち、密度0.920g/cc、メルトインデックス5.0g/10分の低密度ポリエチレン70wt%、密度0.950g/cc、メルトインデックス8.0g/10分の高密度ポリエチレン1.5wt%および導電性カーボン15wt%を熔融混練したペレットを用いて押し出し法により、原紙の両面に各々25μmの厚さでラミネートして均一なポリエチレン層の厚さを有する本発明の支持体を得た。

\*した。開始剤を添加して20分後に白濁を生じ、反応温度は88℃まで上昇した。更に、この開始剤0.5gを加え、2時間反応した後、温度を100℃に上げ2時間撹拌し未反応の酢酸ビニルを留去した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率90%で平均粒径0.23μmの単分散性良好なラテックスであった。粒径はCAPA-500(堀場製作所(株)製)で測定した。

【0079】

【化2】

※【0082】以下この支持体を耐水性支持体1と呼ぶ。  
この耐水性支持体1表面のコップ吸水度は0.01g/m<sup>2</sup>(45分値)、ベック平滑度は1,500秒/10ccであった。

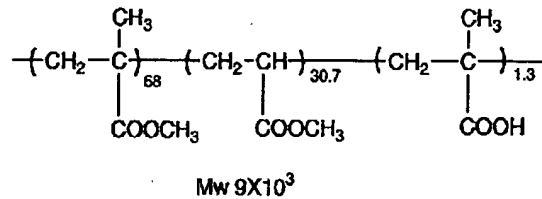
【0083】次いでこの支持体の片面のポリエチレン層の表面を5KVA・sec/m<sup>2</sup>の条件でコロナ放電処理し、この上に下記組成の塗布液を乾燥被覆量が15g/m<sup>2</sup>となる様に塗布・乾燥して画像受理層を設けた。乾燥温度100℃において1分間乾燥してもポリエチレン層の軟化によるバスロールへの付着故障は発生しなかった。

#### 【0084】画像受理層、塗布液

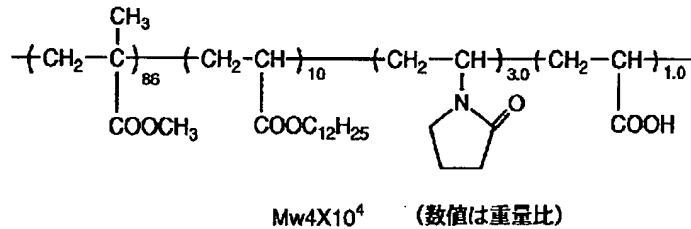
乾式酸化亜鉛100g、下記構造の結着樹脂(B-1)3.0g、結着樹脂(B-2)17.0g、安息香酸0.15gおよびトルエン155gの混合物を湿式分散機ホモジナイザー(日本精機(株)製)を用いて回転数6×10<sup>3</sup>rpmで3分間分散した。このようにして得られた印刷用原版をサンプル1とした。

【0085】

【化2】

15  
結着樹脂 (B-1)

## 結着樹脂 (B-2)



## 【0086】実施例2

実施例1で使用了原紙の両面に5KVA・sec/m<sup>2</sup>の条件下でコロナ放電処理を施したのち、密度0.925g/cc、メルトインデックス3.0g/10分の低密度ポリエチレン15%と密度0.955g/cc、メルトインデックス15.0g/10分の高密度ポリエチレン70%および導電性カーボン15%を熔融混練したベレットを用いて押出し法により原紙の両面に各々25μmの厚さでラミネートして均一なポリエチレン層の厚さを有する本発明の支持体を得た。

【0087】以下この支持体を耐水性支持体2と呼ぶ。この耐水性支持体2表面のコップ吸水度は0.01g/m<sup>2</sup> (45分値)、ベック平滑度は1,500秒/10ccであった。次いで実施例1の場合と同様ポリエチレ

\*ン層の片面をコロナ放電処理しサンプル1と同じ画像受理層を設けた。画像受理層を塗布乾燥する際、ポリエチレン層とパスロールとの間において、付着故障は発生しなかった。このようにして得られた印刷用原版をサンプル2とした。

## 【0088】比較例1

基体として坪量100g/m<sup>2</sup>の上質紙を用い、基体の一方の面に下記組成のアンダー層用塗料をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量10g/m<sup>2</sup>のアンダー層を設けた。アンダー層表面の平滑度は150秒/10ccであり、カレンダー処理により平滑度を1500 (秒/10cc)に調製した。コップ吸水度は2g/m<sup>2</sup> (45分値)であった。

## 【0089】

## &lt;アンダー層用塗料&gt;

・シリカゲル	10重量部
・SBRラテックス (50重量%水分散液、Tg25℃)	92重量部
・クレー (45重量%水分散液)	110重量部
・メラミン (80重量%水溶液)	5重量部
・水	191重量部

【0090】更に、基体の他方の面に下記の組成のバックコート層用塗料をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量12g/m<sup>2</sup>のバックコート層を設けた後、バックコート層の平滑度が50 (秒/10cc)程度にな

※るようにカレンダー条件を設定してカレンダー処理を行った。コップ吸水度は5g/m<sup>2</sup> (45分値)であった。

## 【0091】

## &lt;バックコート層用塗料&gt;

・カオリン (50%水分散液)	200重量部
・ポリビニルアルコール水溶液 (10%)	60重量部
・SBRラテックス (固形分49%、Tg0℃)	100重量部
・メラミン樹脂初期縮合物	5重量部

(固形分80%、スミレッツレジソSR-613)

【0092】以下この支持体を耐水性支持体3と呼ぶ。この耐水性支持体3のアンダー層表面に実施例1, 2と同じ画像受理層を設けた。このようにして得られた印刷用原版をサンプル3とした。

★サンプルNo. 1~No. 3を用いて、パソコン出力を描画できるグラフデック社製サーボ・プロッターDA8400を改造し、ペン・プロッター部に図2に示したインク吐出ヘッドを装着し、1.5mmの間隔をおいた対向電極上に設置された平面印刷用原版は下記内容の特性を

ク(1K-1)を用いて印字を行ない製版した。

【0094】＜油性インク(1K-1)＞ドデシルメタクリレート／アクリル酸共重合体(共重合比：95／5重量比)を10g、ニグロシン10gおよびシェルゾール71の30gをガラスビーズとともにペイントシェーカー(東京精機(株)製)に入れ、4時間分散し、ニグロシンの微少な分散物を得た。

【0095】インク用樹脂粒子の製造例1の樹脂粒子(PL-1)6g(固体分量として)、上記ニグロシン分散物を2.5g、FOC-1400(日産化学(株)製、テトラデシルアルコール)15g、およびオクタデセン-半マレイン酸オクタデシルアミド共重合体0.0\*

#### 評価結果1

サンプルNO	支持体平滑度 (秒/10cc)	支持体コップ吸水度 (g/m <sup>2</sup> 45分値)	耐刷枚数
1(本発明)	1500	0.01	15,000
2(本発明)	1500	0.01	15,000
3(比較例)	1500	表面2.0裏面5.0	3,000

【0098】耐刷枚数は、支持体のコップ吸水度が0.01と少ないサンプル1と2では、1,5000と大きく高耐刷である。一方比較例にあげたコップ吸水度が2.0～5.0と多いサンプル3は、3,000と耐刷性が低い。これは、印刷中に支持体が吸水する事で、膨潤あるいは伸びを生じ、その結果画像受層層が変形した※

ゼラチン(和光純薬一級品)

3g

コロイダルシリカ

20g

(日産化学製；スノーテックR-503, 20%水溶液)

シリカゲル(富士シリシア化学製；サイリシア 310)

7g

硬膜剤

0.4g

蒸留水

100g

を硝子・ビーズとともにペイント・シェーカーで10時間分散した。平版印刷用原版サンプル4, 5, 6についてもサンプル1, 2, 3と同様油性インク(1K-1)を用いて印字を行ない製版した。

【0100】次に、製版後、これらは、不感脂化処理を★

#### 評価結果2

サンプルNO	支持体平滑度 (秒/10cc)	支持体コップ吸水度 (g/m <sup>2</sup> 45分値)	耐刷枚数
4(本発明)	1500	0.01	10,000
5(本発明)	1500	0.01	10,000
6(比較例)	1500	表面2.0裏面5.0	2,000

耐刷枚数は、支持体のコップ吸水度が0.01と少ないサンプル4と5では、10,000と比較例にあげたコップ吸水度が2.0～5.0と多いサンプル6の2,000に比べて遥かに高耐刷である。

【0102】

【発明の効果】本発明によれば、鮮明な画像の印刷物が得られ、かつ耐刷性に優れた印刷版を作成することができる。

【図面の簡単な説明】

\*8gをアイソパーGの1リットルに希釈することにより黒色油性インクを作成した。

【0096】次に、上記のように製版した後、不感脂化処理液(ELP-EZ：富士写真フィルム(株)製商品名)を全自動印刷機(AM-2850、エーエム社(株)製商品名)のエッチャー部に入れ、湿し水として、不感脂化処理液(SICS)を蒸留水で4倍に希釈した溶液を、湿し水受皿部に入れ、オフセット印刷用墨インキを用い、印刷機に製版物を通して印刷を行なった。耐刷性の評価は、画像の欠落が目視で判別出来るまでの印刷枚数とした。

【0097】

※り支持体から剥がれてしまい画像の欠落に至ったものと思われる。

【0099】実施例 4, 5, 6

前記支持体1, 2, 3に下記組成の分散液を乾燥後塗布量として6g/m<sup>2</sup>となるように画像受層層を設けてそれぞれサンプル4, 5, 6とした。

★行なわずに、全自動印刷機(AM-2850)で印刷した。湿し水は蒸留水を、インキはオフセット印刷用墨インキを用いた。

【0101】

☆【図1】本発明に用いる装置系の一例を示す概略構成図である。

【図2】本発明に用いるインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図である。

【図3】本発明に用いるインクジェット記録装置のヘッドの部分断面図である。

【符号の説明】

1 インクジェット記録装置

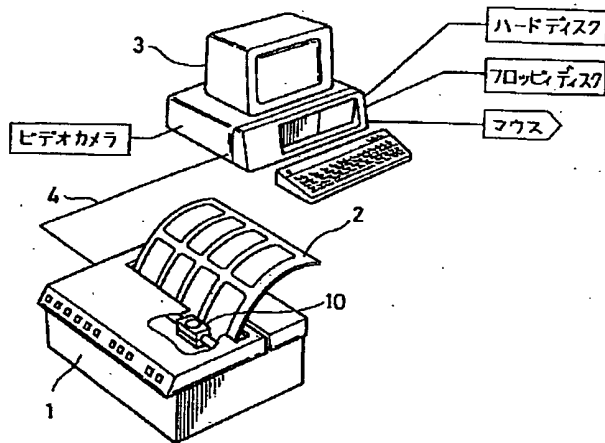
19

20

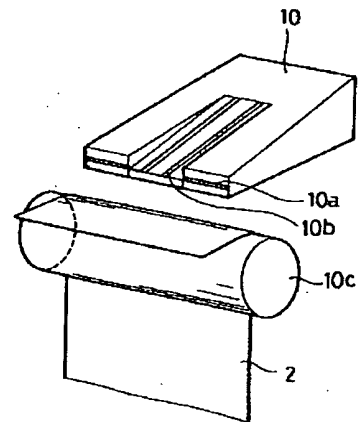
3 コンピューター  
 4 バス  
 10 ヘッド  
 10a 吐出スリット  
 10b 吐出電極

10c 対向電極  
 11 油性インク  
 101 上部ユニット  
 102 下部ユニット

【図1】



【図2】



【図3】

